

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03073436 A

(43) Date of publication of application: 28.03.91

(51) Int. Cl

**G11B 7/24**

(21) Application number: 02110060

(22) Date of filing: 27.04.90

(30) Priority: 08.05.89 JP 01113715

(71) Applicant: HITACHI LTD HITACHI MAXELL LTD

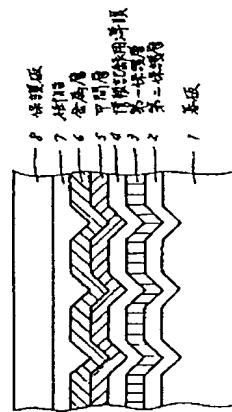
(72) Inventor: ANDO KEIKICHI  
TERAO MOTOYASU  
TAMURA NORIHITO  
MIYAUCHI YASUSHI  
NISHIDA TETSUYA  
OTA NORIO**(54) MEMBER FOR INFORMATION RECORDING****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent the deformation of a substrate by the irradiation heat of a beam for recording by providing 1st and 2nd protective layers essentially consisting of a specific oxide, sulfide or nitride in proximity to a thin film for recording.

**CONSTITUTION:** The thin film 4 for information recording which is formed on the substrate 1 and generates a change by receiving the irradiation with a beam for recording is provided. The 1st protective layer 3 which consists of at least one material selected from the materials essentially consisting of the oxide, sulfide or selenide having the thermal conductivity ranging  $^3$  0.5 W/m.K and 2 6W/m.K and exists on the side near the thin film 4 for information recording is provided in proximity to the thin film 4 for information recording. The 2nd protective layer 2 which consists of at least one material selected from the materials essentially consisting of the oxide, carbide or nitride having the thermal conductivity ranging  $^3$  8W/m.K and 2 50W/m.K is provided. The change in the shape on the substrate surface by a laser beam for recording is prevented in

this way and the degradation in the recording sensitivity is prevented.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

**BEST AVAILABLE COPY**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-73436

⑫ Int. Cl. 5  
G 11 B 7/24

識別記号 庁内整理番号  
B 8120-5D

⑬ 公開 平成3年(1991)3月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 情報記録用部材

⑮ 特願 平2-110060

⑯ 出願 平2(1990)4月27日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)5月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-113715

⑳ 発明者 安藤 圭吉 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 発明者 寺尾 元康 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉒ 発明者 田村 礼仁 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

㉓ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉔ 出願人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉕ 代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

情報記録用部材

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に形成された記録用ビームの照射を受けて変化を生ずる情報記録用薄膜を有する記録媒体において、上記情報記録用薄膜に近接して、もしくは上記の情報記録用薄膜に隣接して熱伝導率が  $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上  $6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下の範囲の酸化物、硫化物あるいはセレン化物を主成分とする材料より選ばれた少なくとも一者からなり、上記情報記録用薄膜に近い側に有する第一保護層と、熱伝導率が  $8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上  $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  ( $\text{K}$  は絶対温度) 以下の酸化物、炭化物あるいは窒化物を主成分とする材料より選ばれた少なくとも一者からなる第二保護層を有することを特徴とする記録用部材。

2. 第一保護層が  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  および  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$  および  $\text{In}_2\text{Se}_3$  より成る

A群より選ばれた少なくとも一者に近い組成の材料からなり、第二保護層が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{SiC}$ , および  $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{N}_4$  などの  $\text{Al-Si-N}$  系材料および  $\text{Al}_1\text{Si}_1\text{O}_N$  系材料より成るB群より選ばれた少なくとも一者に近い組成の材料からなることを特徴とする請求項1記載の記録用部材。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はレーザー光などの記録用エネルギービームによって、たとえば映像や音声などのアナログ信号をFM変調したものや、電子計算機のデータや、ファクシミリ信号やディジタルオーディオ信号などのデジタル情報を、リアルタイムで記録することが可能な情報の記録用薄膜に関する。

【従来の技術】

レーザー光によって薄膜に記録を行う記録原理は種々あるが、膜材料の相転移(相変化とも呼ばれる)、フォトダーニングなどの原子配列変化

による記録は、膜の形状変化をほとんど伴わない  
ので、2枚のディスクを樹脂により直接貼りあわせた両面ディスクが出来るという長所を持っている。  
この種の記録に関連する公知例としては、例えば特願昭60-226723号が挙げられる。

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術のうち、相変化による記録は記録用ビームの照射による熱によって膜形状変化をほとんど伴わない原子配列変化を生じさせるものであるが、記録膜中に発生し、記録膜に近接した保護層に伝わった熱によって基板が局部的に温められることが無いようにしてやらないと、基板が変形し、ノイズが増加したりトラッキングが不安定になったりする。

従って、本発明の目的は、記録信号に忠実な再生波形が得られ、上記の記録用ビームのレーザー光が基板の表面の形状の変化により、散乱されない、また、上記の酸化物、硫化物、炭化物あるいは窒化物を主成分とする薄膜の熱伝導によって記録感度が低下しにくい記録用部材を提供すること

くとも一者との混合材料を、第二保護層として  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、  $\text{Al}_2\text{SiN}_3$  あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に近い組成の材料を用いる。

第一保護層の酸化物、炭化物、あるいは硫化物を主成分とする薄膜は、熱伝導率が  $6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  ( $\text{K}$  は絶対温度) 以下の範囲が好ましく、膜厚は  $10\text{nm}$  以上  $1000\text{nm}$  以下の範囲が好ましい。特に、熱伝導率が  $2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上  $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以下、膜厚が約  $50\text{nm}$  以上  $300\text{nm}$  以下の酸化物、硫化物あるいは窒化物を主成分とする薄膜を用いると、上記の記録用ビームの照射によって生ずる変質あるいは変形を防止する効果が顕著である。熱拡散係数は  $0.46\text{cm}^2/\text{sec}$  以上  $1.15\text{cm}^2/\text{sec}$  以下が好ましい。上記の第二保護層の酸化物、炭化物、あるいは窒化物を主成分とする薄膜は、熱伝導率が  $8\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上  $60\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以下の範囲が好ましく、膜厚は  $10\text{nm}$  以上  $1000\text{nm}$  以下の範囲が好ましい。特に、熱伝導率が  $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上  $50\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以下、膜厚が約  $50\text{nm}$  以上  $200\text{nm}$  以下の

特開平3-73436 (2)

にある。

【課題を解決するための手段】

上記目的は、基板上に形成された記録用ビームの照射を受けて変化を生ずる情報記録用薄膜を有する情報記録用部材において、上記の記録用薄膜に近接して適当な酸化物、硫化物あるいは窒化物を主成分とする保護層を多層に設けることにより達成される。上記の保護層を2層とする場合は、記録膜に近い側の第一保護層としては  $\text{SiO}_2$ 、  $\text{SiO}_3$ 、  $\text{TiO}_2$ 、  $\text{ZrO}_2$ 、  $\text{ZnS}$ 、  $\text{CdS}$ 、  $\text{In}_2\text{S}_3$ 、  $\text{ZnSe}$ 、  $\text{CdSe}$  および  $\text{In}_2\text{Se}_3$  により成る A 群より選ばれた少なくとも一者に近い材料を主成分とする薄膜を、記録膜から遠い側の第二保護層としては  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、  $\text{Al}_2\text{N}$ 、  $\text{SiC}$ 、 および  $\text{Al}_2\text{SiN}_3$  などの  $\text{Al}-\text{Si}-\text{N}$  系材料および  $\text{Al}-\text{Si}-\text{O}$  系材料より成る B 群より選ばれた少なくとも一者に近い組成の材料を主成分とする薄膜を用いる。より好ましくは、第一保護層として  $\text{ZnS}$  または  $\text{ZnS}$  と A 群の酸化物のうちの少な

酸化物、炭化物、あるいは窒化物を主成分とする薄膜を用いると、記録感度の低下が少ない。熱拡散係数は  $2.3\text{cm}^2/\text{sec}$  以上  $6.9\text{cm}^2/\text{sec}$  以下が好ましい。記録膜の膜厚は  $20\text{nm}$  以上  $250\text{nm}$  以下の範囲が記録感度、  $\text{S}/\text{N}$  比などの点で好ましく、第一保護層および第二保護層の膜厚と合せて調整することが好ましい。第一保護層および第二保護層の膜厚の和は  $10\text{nm}$  以上  $1000\text{nm}$  以下の範囲が好ましい。この保護層の膜厚は、光の干渉効果を利用して大きな再生信号を得るために、上記記録膜の膜厚と合せて調整することが好ましい。

一般に薄膜に光を照射すると、その反射光は薄膜表面からの反射光と薄膜裏面からの反射光との重ねあわせになるため干渉をおこす。反射率で信号を読み取る場合には、上記のそれぞれの膜の膜厚を調整して反射率の値が小さい条件を満たすことが好ましい。これは、信号読みだし時のコントラスト比が大きくなり、記録感度も高くなるからである。第一保護層および第二保護層の総和の特

## 特開平3-73436 (3)

に好ましい膜厚範囲は 80 nm 以上 600 nm 以下の範囲である。記録膜の屈折率と膜厚の積は 100 nm 以上、600 nm 以下、第一保護層および第二保護層の屈折率と膜厚の積の総和は 120 nm 以上、1500 nm 以下の範囲が特に好ましい。ただし、記録膜については、記録膜の少なくとも一部分の屈折率と膜厚の積が上記の範囲内にあればよい。これらの屈折率と膜厚の積の好ましい範囲は、本発明に含まれない低熱伝導率の酸化物、硫化物あるいはセレン化物を主成分とする保護層あるいは高熱伝導率の酸化物、炭化物あるいは窒化物を主成分とする保護層を設ける場合にも有効である。第一保護層および第二保護層は使用するレーザ光の消衰係数  $k$  が 0.03 以上 1.0 以下であると、記録感度が高く好ましい。第一保護層および第二保護層とは反対側（光入射側の反対側）の保護層（反射層を設ける場合は記録膜と反射層との間の層）にも第一保護層および第二保護層に用いるものに近い組成の物質を使用でき、また、同じように多層にすることもできる

保護層および第二保護層は均一な層でなくてもよく、例えそれが多層膜で平均の熱伝導率や屈折率、熱拡散係数が上記の範囲内にあるものであってもよい。

本発明はディスク状記録媒体ばかりでなく、テープ状、カード状などの記録媒体にも有効である。また光磁気記録膜など、他の記録原理による記録媒体にも有効である。

## 【実施例】

以下、本発明の一実施例を第1図により説明する。まず、案内溝を有する基板1（ポリカーボネート、直徑 130 mm、厚さ 1.2 mm）に、本発明の第二保護層として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近い組成の窒化物よりなる薄膜2（約 100 nm）を積層し、第一保護層として (ZnS)<sub>0.5</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub> に近い組成の薄膜3（約 120 nm）を積層した後、上記光入射側第二保護層および第一保護層を介して形成した記録用ビームの照射を受けてほとんど変形を伴わないので原子配列変化を生ずる

Ge-Sb-Te 系情報記録用薄膜4（厚さ約

が、消衰係数は 0.1 以下が好ましいので、例えれば酸化物の場合、酸素欠陥を少なくする方がよい。上記の光入射側とは反対側の酸化物、硫化物および窒化物を主成分とする薄膜に近接してさらに上記の第一保護層および第二保護層に使用可能な材料の層や金属層を設ければさらに強度が増す。本発明の酸化物、硫化物および窒化物を主成分とする薄膜は、記録膜と基板との間に形成してもよいし、記録膜の基板とは反対の側に設けてもよい。両側に設ければさらに好ましい。基板は光入射側でもその反対側にあっても良い。

記録膜の光入射側と反対側の保護層と、それに隣接する金属層との間に、W、Mo、Cr のうちの少なくとも一元素を主成分とする接着性改善層を設ければさらに好ましい。この層の膜厚は 1 nm 以上 30 nm 以下が好ましい。この層を設けるのは、本発明以外の記録媒体にも有効である。

第一保護層と第二保護層との界面は必ずしも明確である必要はない。組成が連続的に変化していた方が、界面の剥離のおそれがない。また、第一

30 nm）に (ZnS)<sub>0.5</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub> に近い組成よりなる中間層5（厚さ約 210 nm）を積層し、さらに金属元素を主成分とする薄膜6として Al<sub>2</sub>-Mg 合金の薄膜（約 50 nm）を積層した後、紫外線の照射により硬化する樹脂7を塗布し、真空中（約 10 Pa）で紫外線に約 2 分間露光し、前記金属元素を主成分とする薄膜6ともう一枚の同じ構造のディスク8を貼りあわせた。次に、上記の情報記録用薄膜4に基板1側（紙面上で下方）より記録用レーザビームを照射し、情報の記録を行った。次に、上記第二保護層の薄膜2と基板との界面付近を上記基板1側（紙面上で下方）より顕微鏡（×400 倍）で観察し、上記基板に変質および変形が生じていないことを確認した。本実施例の第二保護層の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚を変化させたとき、記録に必要なレーザパワーと 100 回記録書き換え後の反射率変化分を補正した錐音レベルは次のように変化した。

膜厚 (nm) 記録レーザパワー 錐音レベル

## 特開平3-73436 (4)

5	1 0 mW	- 7 5 d B m
1 0	1 3 mW	- 8 0 d B m
5 0	1 5 mW	- 8 3 d B m
1 0 0	1 6 mW	- 8 5 d B m
2 0 0	1 7 mW	- 8 5 d B m
1 0 0 0	1 9 mW	- 8 5 d B m
1 5 0 0	2 2 mW	- 8 5 d B m

また、第一保護層の膜厚は 50 nm 以上 300 nm 以下のとき、低いレーザパワーで記録でき、雑音レベルも低い値となった。

上記の金属元素を主成分とする薄膜 6 の Al - Mg 合金の一部または全部を Al, Cu, Ag, Au, Si, Ni, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Zr, Nb, Mo, Rh, Zr, Pd, Sn, Sb, Te, Ta, W, Ir, Pt, Pb, Bi および C により成る群より選ばれた少なくとも一者を主成分とするもので置き換えても同様の特性が得られた。例えば Ni - Cr 合金を用いると記録感度が向上した。

通りである。

SiO <sub>2</sub>	: 1 W/m·K
ZnS	: 2 W/m·K
TiO <sub>2</sub>	: 5 W/m·K
ZrO <sub>2</sub>	: 3 W/m·K
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: 1 8 W/m·K
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 4 6 W/m·K
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1 5 W/m·K
AlN	: 3 0 W/m·K
SiC	: 8 W/m·K

例えば、上記の第一保護層を (ZnS) .. (SiO<sub>2</sub>) .. 上記の第二保護層を Al<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>、または上記の第一保護層を ZrO<sub>2</sub>、上記の第二保護層を Al<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>、あるいは、上記の第一保護層を SiO<sub>2</sub>、上記の第二保護層を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、もしくは上記の第一保護層を Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を少量含む ZrO<sub>2</sub>、上記の第二保護層を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、としても同様の結果が得られた。本実施例の第一保護層の

また、上記の金属元素を主成分とする薄膜 6 が Au を主成分とする薄膜などの接着性の悪い薄膜である場合、この膜と中間層 5 との間に Mo, W, Cr のうちの一者よりなる接着性改良層を設けると、書き換え可能回数が大幅に向上した。この膜厚は 1 nm 以上 30 nm 以下が適当であった。また、上記の第一保護層の (ZnS) .. (SiO<sub>2</sub>) .. の一部または全部を ZnS, CdS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnSe, CdSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO, TiO<sub>2</sub>、および ZrO<sub>2</sub>、より成る A 群より選ばれた少なくとも一者に近い組成のもので置き換え、上記の第二保護層の AlN の一部または全部を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, Al<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Si-Al-O-N、および SiC より成る B 群より選ばれた少なくとも一者に近い組成の材料を主成分とするもので置き換えても同様の結果が得られるこれらのうちでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および Al<sub>2</sub>-Si-N 系材料が特に好ましい。これらの材料の熱伝導率は例として下記の

酸化物、あるいは硫化物を主成分とする薄膜の熱伝導率は 1 W/m·K 以上 6 W/m·K 以下、上記の第二保護層の酸化物、あるいは窒化物を主成分とする薄膜の熱伝導率は 8 W/m·K 以上 60 W/m·K 以下が好ましく 10 W/m·K 以上 50 W/m·K 以下が特に好ましい。熱伝導率の異なる材質を用いた場合、記録レーザパワーと 10<sup>3</sup> 回オーバーライトした時のノイズ増加は次のように変化した。

第一保護層の熱伝導率 記録レーザパワー 消え残り  
(W/m·K)

6	1 2 mW	6 d B
8	1 2 mW	3 d B
1 0	1 3 mW	0 d B
3 0	1 4 mW	0 d B
5 0	1 5 mW	0 d B
6 0	1 7 mW	0 d B
7 0	1 9 mW	0 d B

## 特開平3-73436 (5)

また、記録膜の非品質に近い状態の部分の屈折率と膜厚の積が100nm以上、600nm以下、中間層の屈折率と膜厚の積が50nm以上。

600nm以下の範囲で再生信号CN比46dB以上が得られた。記録膜の結晶状態の部分の屈折率と膜厚の積が上記の範囲内に有るようにもし差し支えない。中間層を形成しない場合は、記録感度が約50%低下するが、他の特性に大きな変化は無く、使用可能であった。

第2図に示したように、ガラス基板10上に形成した紫外線硬化樹脂層11の表面に案内溝を形成し、その上に第1図のディスクと同様な記録層を順序を逆に（金属元素を主成分とする薄膜6から）構成し、もう一枚のディスクと貼り合せずに使用しても、ほぼ同様な効果が得られた。この場合、薄膜2の上にさらに有機物保護膜を形成するのが好ましい。ただし、これらの場合はレーザ光は基板とは反対の側から入射させた。

第3図に示すように、従来は10<sup>3</sup>回の情報の書き換えによって雑音レベル（図中B）が約

され、上記第一保護層である熱伝導率の低い酸化物、あるいは酸化物を主成分とする薄膜によって遮断されるため、ディスクの樹脂基板あるいはガラス基板面に接して設けた溝付き樹脂に伝播する熱が少ない。また、上記記録用ビームの照射によって生ずる熱は、上記金属元素を主成分とする薄膜によって吸収され、拡散されるため、上記ディスクの貼りあわせに用いる樹脂に伝播する熱が少ない。また、ピンホールが少なく、さらに記録消去時に生ずる応力に対して強く、樹脂が変質あるいは変形することがない。

## ・図面の簡単な説明

第1図は案内溝を有する、基板を用いて本発明の記録用部材の一実施例の構成を示す断面図、第2図は案内溝を有する樹脂を設けた基板を用いて本発明の記録用部材の一実施例の構成を示す断面図、第3図は本発明の記録用部材による情報の書き換え回数に対する雑音レベルの変化を示す図である。第4図は複数のターゲットを用いて本発明の記録用部材の構成を作製する方法の一実施例を示

10dB増加するが、本発明の第一保護層に熱伝導率の低い酸化物、あるいは硫化物を主成分とする薄膜にし、上記の第二保護層に熱伝導率の高い酸化物、あるいは窒化物を主成分とする薄膜を導入することによって、多数回オーバーライトを行っても雑音レベル（図中A）はほとんど変化せず、消え残りも少ないことがわかった。上記の第一、第二保護層の形成の際、第4図に示したように、たとえばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のターゲットとZnSのターゲットを並べたものを用い、インライൻスパッタ装置で基板を移動させながらスパッタすると、1つのスパッタ室で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とZnS層の積層膜が容易に得られる。これらの層間では組成が連続的に変化している。

## 【発明の効果】

本発明によれば、レーザー光などの記録用ビームを記録用薄膜に照射して情報を記録しても、上記記録用ビームの照射によって生ずる熱は、上記第二保護層である熱伝導率の高い酸化物、炭化物、あるいは窒化物を主成分とする薄膜によって拡散

## す断面図。

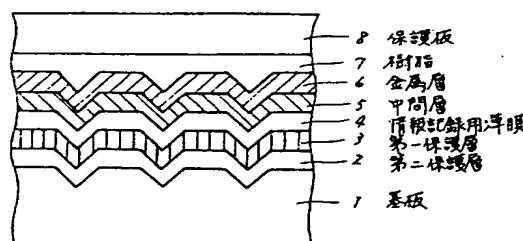
1…案内溝を有する基板、2、16…第二保護層、3、17…第一保護層、4、14…情報記録用薄膜、5、13…中間層、6、12…金属元素を主成分とする薄膜、7、17…樹脂、8、18…ディスク、11…案内溝を有する樹脂、19…第一保護層用ターゲット、20…第二保護層用ターゲット、21…基板、22…基板の移動を示す矢印、23…スパッタ室、A…本発明の雑音レベル、B…従来の雑音レベル。

代理人 弁理人 小川勝男

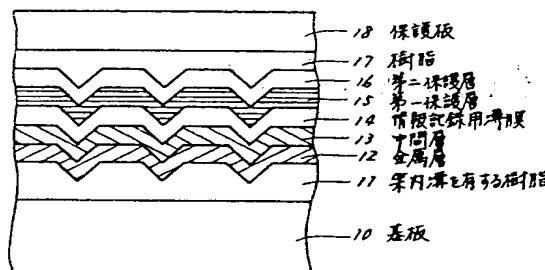


特開平3-73436 (6)

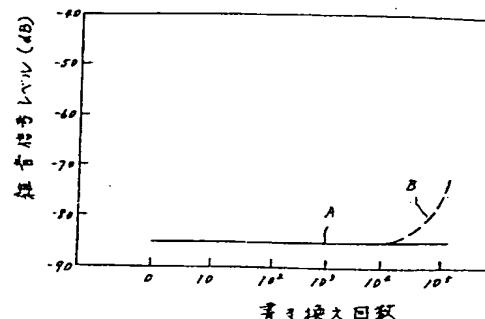
第1図



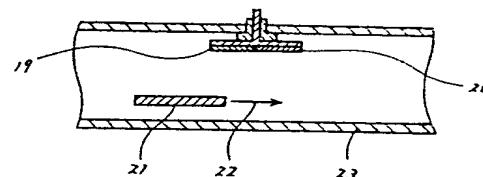
第2図



第3図



第4図



## 第1頁の続き

②発明者 宮内 靖 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

②発明者 西田 哲也 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

②発明者 太田 恵雄 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**